

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/011785

International filing date: 03 November 2005 (03.11.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2005 005 879.5

Filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 14 December 2005 (14.12.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2005 005 879.5

Anmeldetag:

09. Februar 2005

Anmelder/Inhaber:

Schill + Seilacher „Struktol“ Aktiengesellschaft,
22113 Hamburg/DE

Bezeichnung:

Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

IPC:

C 07 F, C 08 G; C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. November 2005
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Nitschke".

Nitschke

PRINZ & PARTNER GbR

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS

Manzingerweg 7
D-81241 München
Tel.: + 49 89 89 69 8-0
Fax: + 49 89 89 69 8-211
Email: info@prinzundpartner.de



Schill + Seilacher "Struktol" Aktiengesellschaft
Moorfleeter Str. 28
22113 Hamburg

S 5094 DE

Bj/NW/se

9. Februar 2005

Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-
oxiden, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

5. Die Erfindung betrifft stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Di-
benz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden, ein Verfahren zur ihrer Herstellung sowie
ihre Verwendung als Flammenschutzmittel für Polymere und daraus hergestellte
Erzeugnisse.

10. Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid, auch „DOP“ genannt, und seine
Derivate sind seit langem als wirksame Flammenschutzmittel für Polymere bekannt
(DT 2034887 C3, DT 2646218 A1, DE 195 22876 C1).

15. Aus der Literatur sind Aminoderivate von Arylphosphinoxiden (J. Appl.
Polym. Sci. 1997, 63, 895), Phosphorsäurearylestern (J. Polym. Sci. A: Polym.
Chem. 1997, 35, 565), und Phosphazenen (J. Appl. Polym. Sci. 1998, 67, Seite
461 / Progr. Polym. Sci. 2002, 27, Seite 1680) als reaktive Flammenschutzmittel
bekannt (Polymer Degr. Stab. 1998, 60, 169).

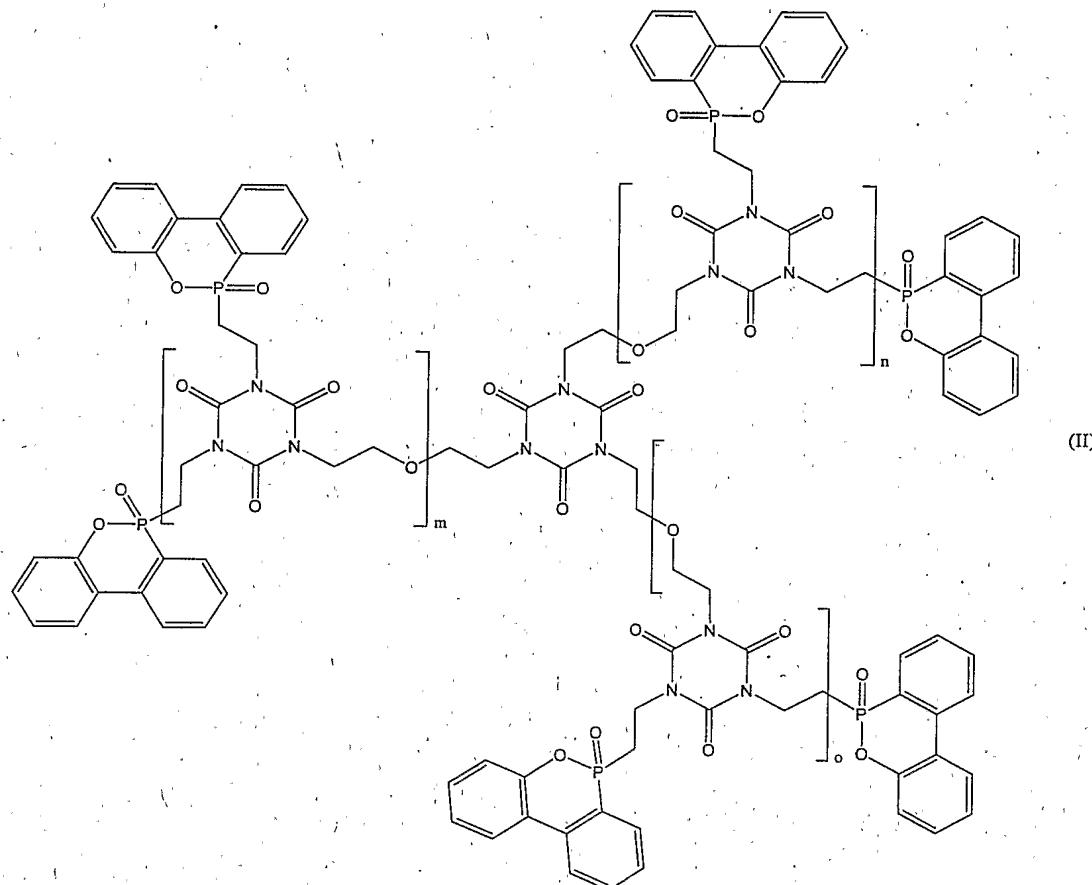
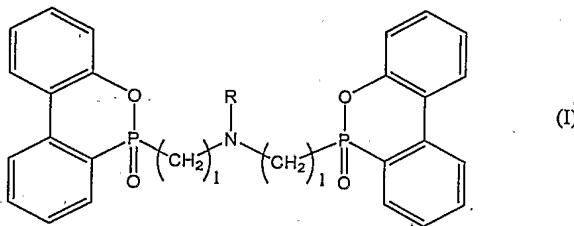
20. Aufgrund der ausgewiesenen Flammeschutzwirkung der Dibenz[c,e][1,2]-
oxaphosphorin-6-oxide wurden auch schon Aminoderivate dieser Verbindungen
untersucht, beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher 6-Aminomethyl-Derivate
(JP 2003-105058, JP 2002-284850, US 4742088), die allesamt durch
Aminomethylierung des 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxids mittels
Formaldehyd und primärer oder sekundärer Amine erzeugt wurden. Der Nachteil

dieser 6-Aminomethyl-Derivate besteht darin, daß in Gegenwart von Wasser, die Rückreaktion zu den Edukten unter Freisetzung der 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide abläuft. Gerade bei höheren Temperaturen, wie sie bei der Einarbeitung von Flammeschutzmitteln in Thermoplaste angewendet werden, läuft 5 die Rückreaktion bevorzugt ab. Die unerwünschte Freisetzung der 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide führt dann zu einem sauren Abbau vieler thermoplastischer Polymere.

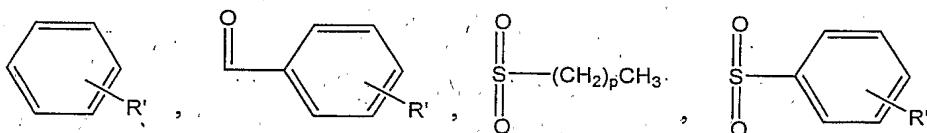
Es wurden jedoch bisher keine stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 10 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden beschrieben, die mehr als ein Brückenkohlenstoffatom zwischen dem Phosphoratom des Phospha-oxa-phenanthren-Ringsystems und dem Stickstoffatom der Brücke aufweisen. Ferner wurden bisher keine polymeren stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, 15 stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden bereitzustellen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung anzugeben. Es ist insbesondere ein Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die o.g. Nachteile des Standes der Technik vermeidet. Insbesondere soll das Verfahren von kommerziell leicht erhältlichem 20 DOP bzw. Derivaten desselben ausgehen und einen möglichst einfachen und kostengünstigen sowie möglichst halogenfreien Syntheseweg liefern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß den Patentansprüchen 1 bis 13, die



worin R einer der folgenden Reste:



1 eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, bei dem:

- 5 (a) ein 6-Alkoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin mit einem Bishydroxy-alkylamin oder einem mehrwertigen Alkohol, der durch Polykondensation von

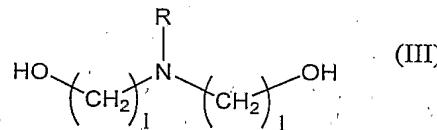
1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure gebildet wurde, unter Bildung eines Zwischenprodukts umgesetzt wird und

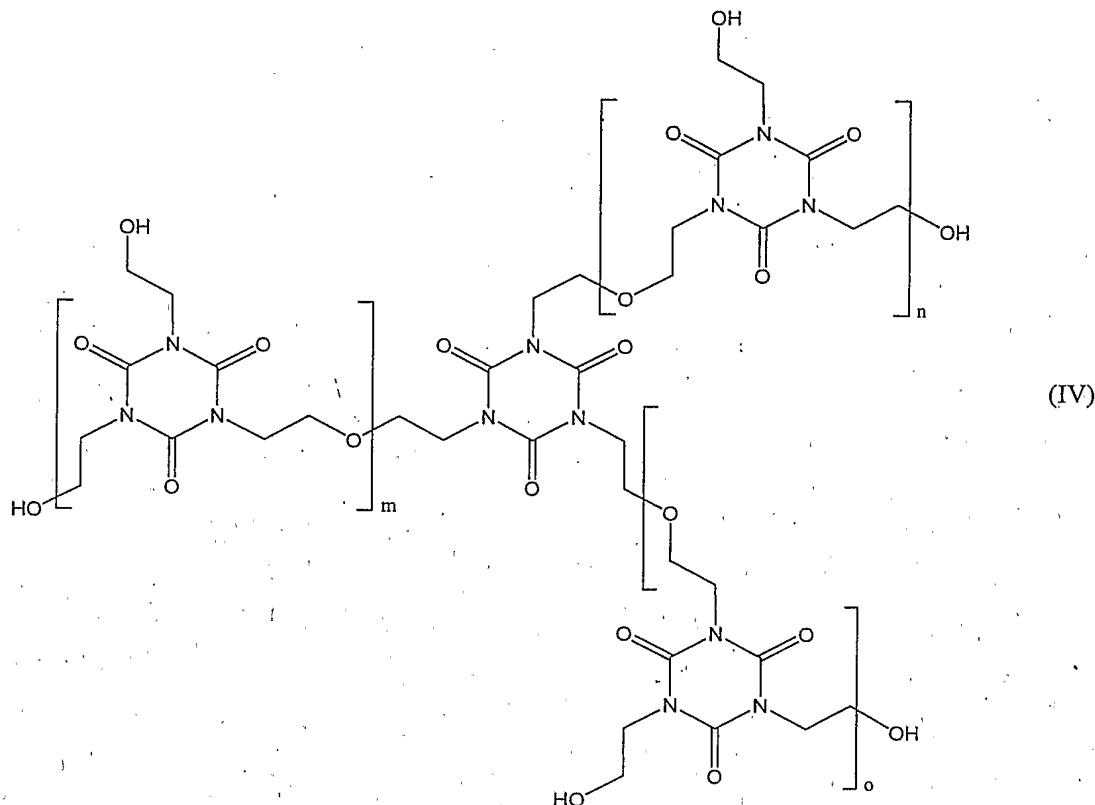
- 5 (b) das Zwischenprodukt aus (a) durch Zugabe katalytischer Mengen Alkylierungsmittel in ein stickstoffhaltiges verbrücktes 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid-Derivat der Formel I oder II übergeführt wird.

Soweit in dieser Anmeldung von mehrwertigen Molekülresten die Rede ist, ist damit die Bindungswertigkeit dieser Molekülreste gemeint. In bezug auf Alkohole bedeutet Wertigkeit die Zahl der OH-Gruppen des Alkohols.

- 10 Die Verwendung mehrwertiger Alkohole bei der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Darstellung von mehrwertigen („verbrückten“) Derivaten, die bei der anschließenden Verwendung als Flammeschutzmittel in polymeren Netzwerken vorteilhafter als nicht-verbrückte Derivate in die Polymere eingebunden werden können und eine verbesserte Flammeschutzwirkung aufweisen können.

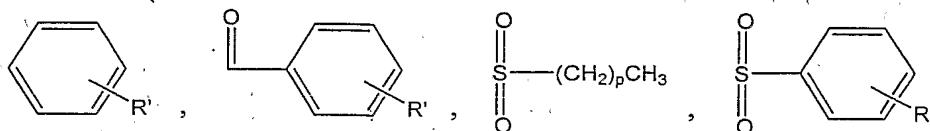
- 15 Zur Herstellung der stickstoffhaltigen verbrückten 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide **I** und **II** werden zunächst in einem ersten Schritt (a) ein 6-Alkoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin mit einem Bishydroxyalkylamin **III** oder einem mehrwertigen Alkohol **IV**, der durch Polykondensation von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure gebildet wurde, wobei das Bishydroxyalkylamin **III** und der mehrwertige Alkohol **IV** die nachfolgenden Formeln aufweisen, zu einem Zwischenprodukt umgesetzt.





Als Edukt in Stufe (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein 6-Alkoxy[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin verwendet, das nach einem in DE 102 06 982 A1 offenbarten Verfahren hergestellt wurde. Ausgehend von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid werden die 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine durch säurekatalysierte Umsetzung mit Orthocarbonsäureestern und geeigneten Alkoholen erhalten. Bevorzugt wird 6-Ethoxy[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin als Edukt verwendet.

Als Bishydroxyalkylamine eignen sich Verbindungen der Formel III, worin R einer der folgenden Reste:

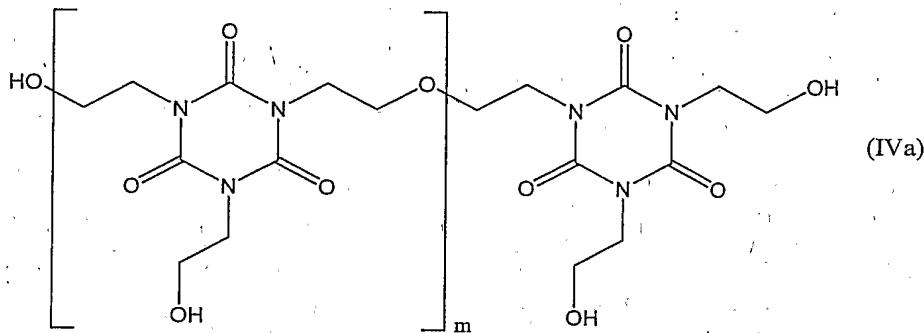


10 insbesondere eine Phenyl- oder p-Toluolsulfonylgruppe, 1 eine ganze Zahl von 2 bis 10, p eine ganze Zahl von 1 bis 20 und R' Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

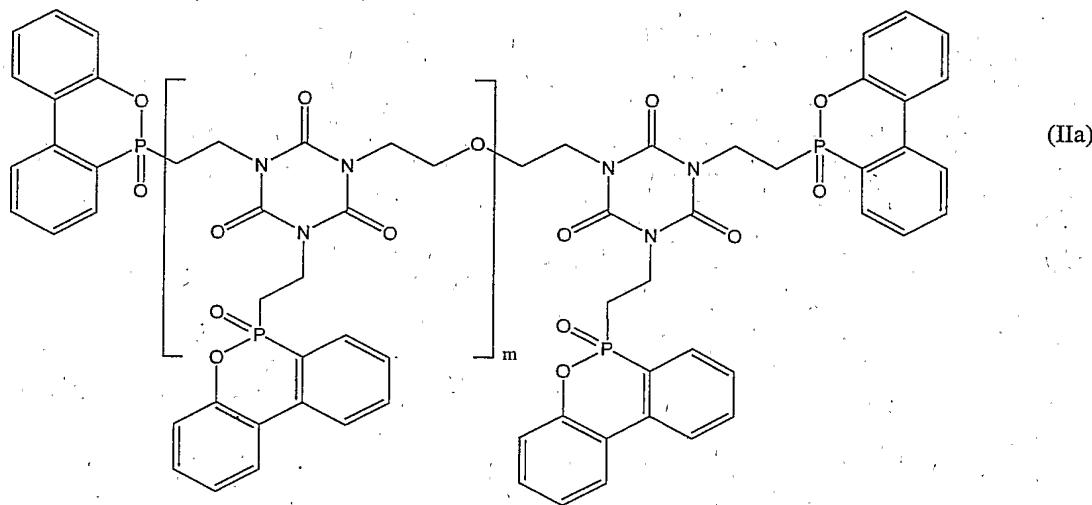
Beispiele für Bishydroxyalkylamine sind z.B. Bis(2-hydroxyethyl)ptoluolsulfonylamin, sowie Bis(2-hydroxyethyl)phenylamin.

Als mehrwertige Alkohole eignen sich Verbindungen der Formel IV, worin m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 sind.

- 5 Insbesondere eignen sich mehrwertige Alkohole der Formel IVa,



die sich aus mehrwertigen Alkoholen der Formel IV ableiten, bei denen m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind. Werden Alkohole der Formel IVa bei dem Verfahren verwendet, so erhält man stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden IIa,

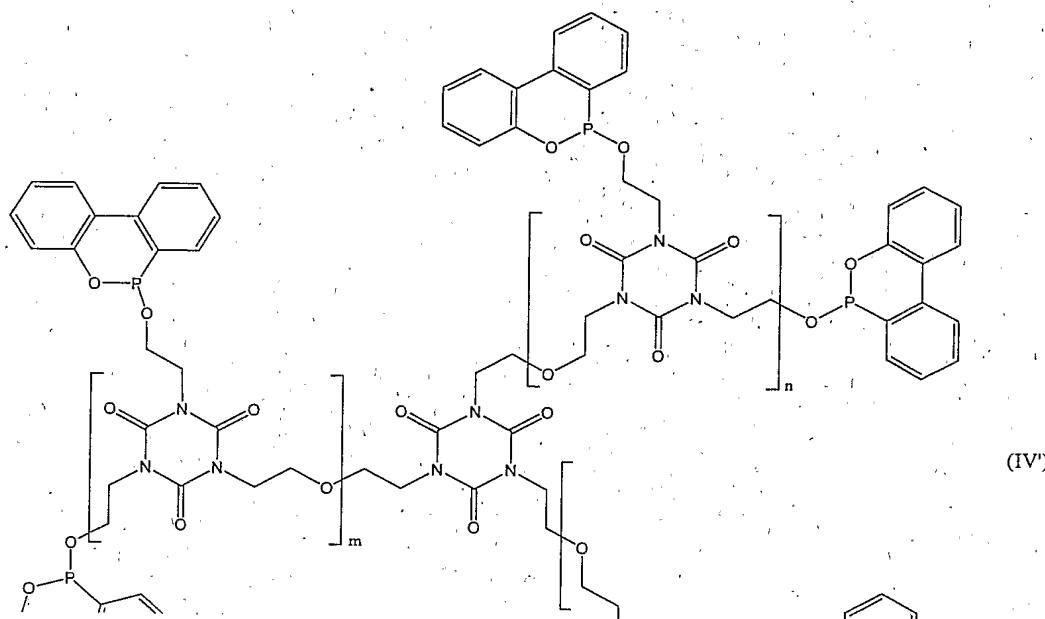
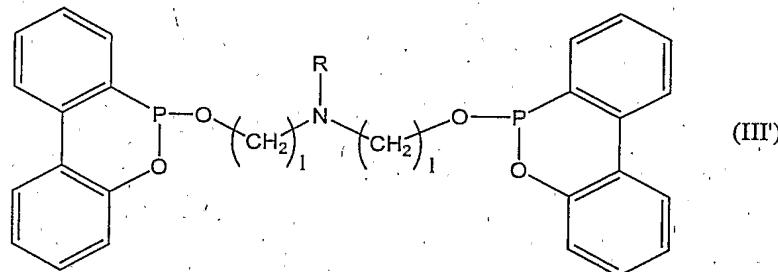


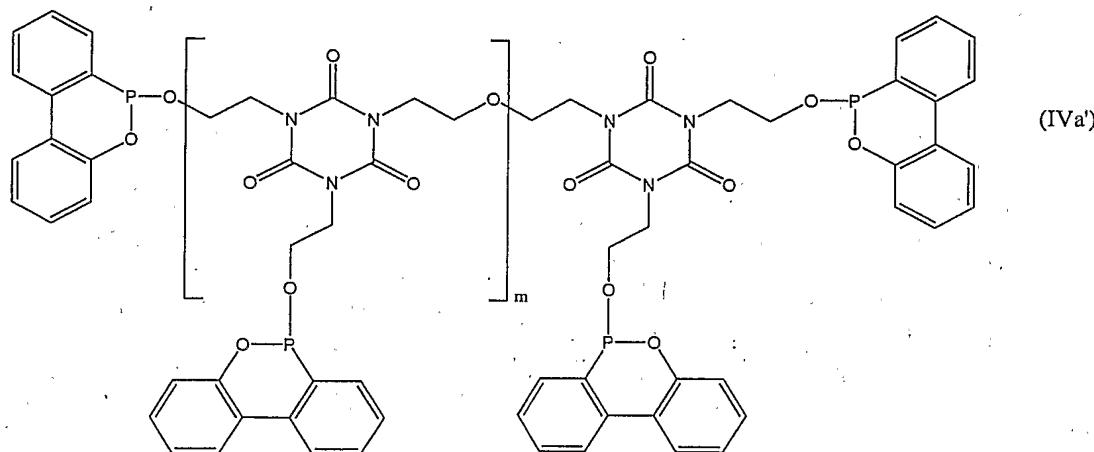
- 10 die sich von den Derivaten der Formel II ableiten, bei denen m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der in Schritt (a) entstehende Alkohol, der Ethanol ist, wenn 6-Ethoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin

verwendet wird, kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Das hat den Vorteil, daß durch das Entfernen des Alkohols das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Zwischenproduktes verschoben wird.

- Das in Stufe (a) erhaltene Zwischenprodukt lässt sich durch die folgenden Formeln **III'** und **IV'** bzw. **IVa'** (wenn der mehrwertige Alkohol der Formel **IVa** verwendet wird) beschreiben:





worin die Reste R und R' sowie l, m, n, o und p die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Nach dem Ende der Reaktion in Schritt (a) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung das überschüssige 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,01 – 0,001 mbar) abdestilliert.

Anschließend werden die Zwischenprodukte, die sich im ersten Schritt gebildet haben, in einem zweiten Schritt (b) durch Zugabe katalytischer Mengen Alkylierungsmittel in die stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formel I oder II bzw. IIa mittels einer intramolekularen Michaelis-Arbusov-Reaktion übergeführt. Das halogenfreie Alkylierungsmittel wird in katalytischen Mengen von insbesondere 1 bis 10 mmol/mol zugesetzt, in dessen Gegenwart sich das bezogen auf Phosphor dreibindige Zwischenprodukt in eine fünfbindige Phosphorverbindung umwandelt. Als Alkylierungsmittel können Schwefelsäureester sowie Sulfonsäureester verwendet werden. Bevorzugt sind Sulfonsäureester aromatischer Sulfonsäuren wie Alkyl-p-toluolsulfonsäureester, z.B. p-Toluolsulfonsäure-methylester. Reaktionsschritt (b) wird vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen von über 170°C und unter Schutzgas, wie z.B. Argon oder Stickstoff, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist im Gegensatz zur klassischen Michaelis-Arbusov-Reaktion den Vorteil auf, daß man halogenfrei arbeiten kann,

weil halogenfreie Alkylierungsmittel wie Schwefelsäureester oder Sulfonsäureester in katalytischen Mengen verwendet werden.

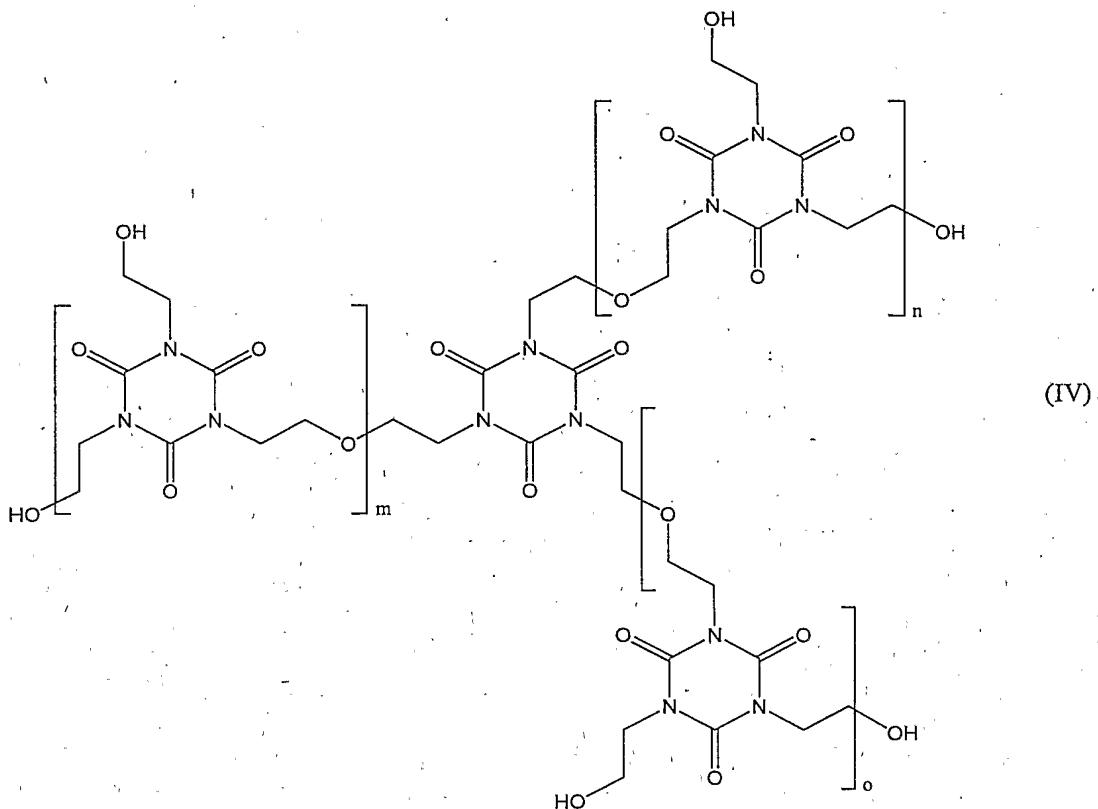
Nach der katalytischen Umsetzung in Schritt (b) wird das erhaltene Produkt abgetrennt und ggf. gereinigt und getrocknet.

5 Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, bei denen R eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl, oder eine Arylsulfonylgruppe, insbesondere p-Toluolsulfonylgruppe, und l = 2 ist.

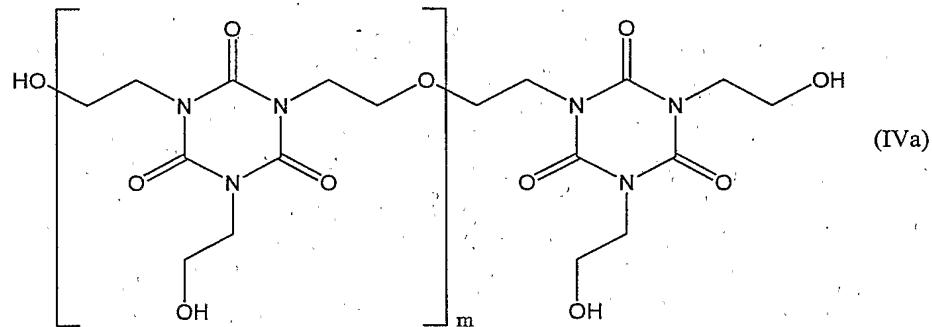
Das erfindungsgemäße Verfahren hat insbesondere den Vorteil, daß es in Form einer Eintopfsynthese, d.h. in einem einzigen Reaktionsgefäß, mit Ausbeuten ohne aufwendige Reinigungsoperationen zwischen den Reaktionsstufen durchgeführt werden kann.

10 Die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formel I oder II bzw. IIa eignen sich als Flammeschutzmittel für Polymere, insbesondere für Polyester, Polyamid, 15 Polycarbonat, Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Phenol- oder Epoxidharz.

Die Erfindung betrifft ferner Oligomere der 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure der Formel IV



worin m eine ganze Zahl von 1 bis 20 und n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 sind, und insbesondere Oligomere der Formel IVa,

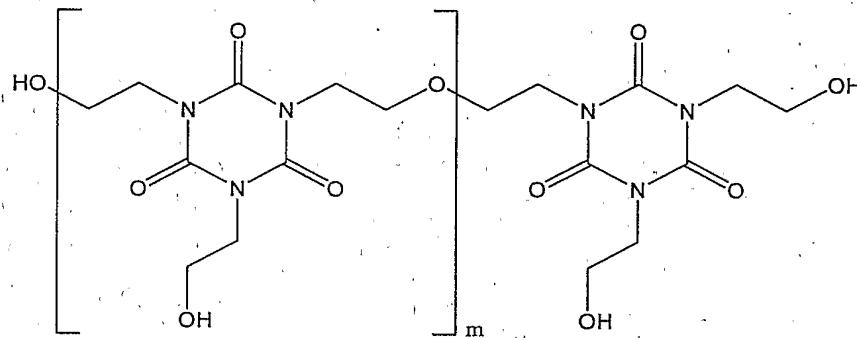


Die Herstellung der Oligomere erfolgt ausgehend von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure, welche einer säurekatalysierten Polykondensation unterzogen wird.

- Bevorzugte Ausführungsformen und Vorteile der vorliegenden Erfindung
5 ergeben sich insbesondere aus den Beispielen.

Beispiel 1

Herstellung von IVa:



- 0,25 mol 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure sowie 7 g Katalysator (am polymeren Träger gebundene p-Toluolsulfonsäure mit ca. 0,003 mol SO₃H-Gruppen pro Gramm) werden in einen Rundkolben, der mit einem Innenthermometer, einem Rückflußkühler und einem wirksamen Magnetrührer ausgestattet ist, auf 170°C erhitzt. Es wird ein leichter Stickstoffstrom über die Mischung geleitet, die nach dem Schmelzen der 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure kräftig gerührt wird. In Abständen von 1 h wird das entstehende Wasser durch kurzzeitiges Anlegen von Vakuum entfernt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zunächst gering,

Mischung wird unter Stickstoff bis zum Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Sie wird bis zur vollständigen Auflösung des Produktes am Sieden gehalten und nach dem Abkühlen durch eine 10 mm dicke Schicht Kieselgur filtriert, um den Katalysator vollständig zu entfernen. Zum klaren Filtrat werden 50 ml Toluol gegeben

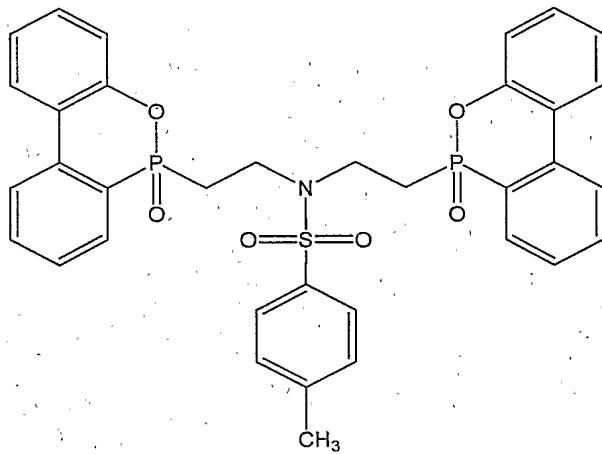
5 und anschließend werden die Lösungsmittel gemeinsam mit noch enthaltene Wasserresten bei ca. 50 mbar weitestgehend entfernt, wobei allmählich bis auf ca. 110°C erwärmt wird. Dann wird der noch warme Rückstand wieder in 130 ml abs.

Dioxan gelöst und es werden wenige Tropfen Triethanolamin sowie 3 g Orthoameisensäureethylester zugesetzt, um eventuell noch enthaltene Säure- bzw.

10 Wasserspuren zu entfernen. Durch Einengen auf ca. die Hälfte des Ausgangsvolumens bei 50 mbar wird eine konzentrierte Lösung der oligomerisierten 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure erhalten.

Beispiel 2

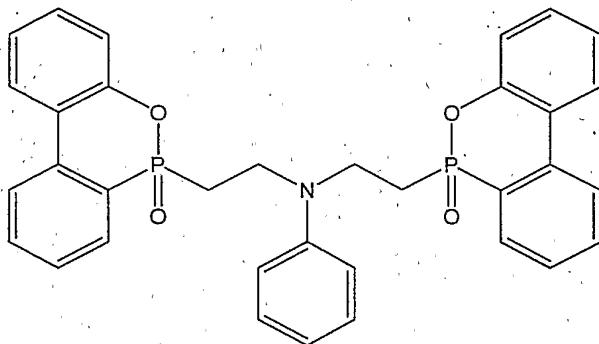
Herstellung von Ia, (R = p-Toluolsulfonyl, l = 2):



Methylenchlorid gelöst. Dann wird Diethylether zugesetzt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Dieses wird abfiltriert und in warmem Methanol aufgelöst. Beim Abkühlen der methanolischen Lösung scheidet sich das Produkt feinkristallin aus. Es wird abfiltriert und bei ca. 80°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt
5 14,1 g (30 %) **Ia**.

Beispiel 3

Herstellung von **Ib**, (R = Phenyl, 1 = 2):



Eine Mischung von 10,98 g (0,045 mol) 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin und 2,85 g (0,0157 mol) N-Phenyldiethanolamin wird 18 h bei
10 120°C im Vakuum (ca. 10 mbar) gerührt. Anschließend wird das überschüssige 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,001 mbar) abdestilliert. Nach Zugabe von 0,3 g (0,0016 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester wird der Destillationsrückstand unter Argon auf 190°C erhitzt und 19 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Substanz in Methylenchlorid
15 gelöst. Das Rohprodukt wird durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Es wird

Beispiel 4

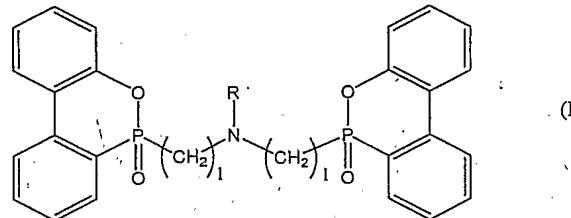
Herstellung von IIa:

Eine erfindungsgemäß hergestellte Lösung von IVa in Dioxan wird unter Stickstoff auf etwa 100°C erwärmt und es werden 139 g (0,57 mol) ebenfalls erwärmtes 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin unter kräftigem Rühren zugegeben. Dann wird das Dioxan bei ca. 50 mbar entfernt, wobei die Mischung allmählich auf 135°C erwärmt wird. Anschließend wird der Druck bis auf 1 mbar gesenkt, und es wird kräftig gerührt. Die Temperatur wird im Verlauf von 10 h allmählich von 135°C auf 160°C gesteigert. Dann wird noch 2 h bei 160°C und 10 1 mbar gerührt. Das im Vakuum abdestillierende Ethanol wird in einer Tiefkühlfalle aufgefangen. Die zunächst zweiphasige Mischung wird allmählich homogen und ihre Viskosität steigt deutlich an. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,001 mbar) abdestilliert, wobei maximal auf 175°C erhitzt wird.

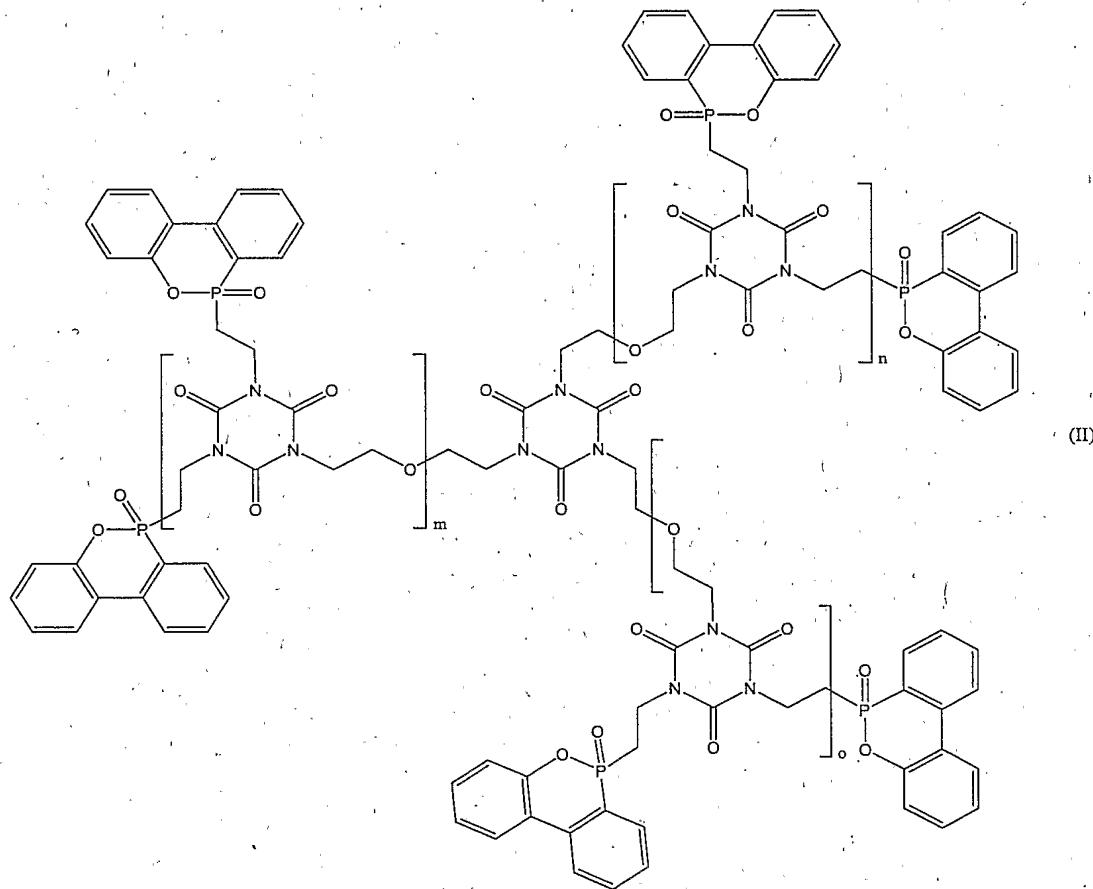
15 Nach Zugabe von 0,74 g (0,004 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester wird der Destillationsrückstand unter Stickstoff 15 h auf 175°C teigartig zäh, es kann aber nach Erhitzen auf ca. 220°C aus dem Kolben entnommen werden. Es lässt sich nach Abkühlen auf Raumtemperatur leicht pulverisieren und hat eine zahlenmittlere Molmasse von $M_n = 2000 - 5000$ g/mol (abhängig vom 20 Oligomerisierungsgrad des Ausgangsstoffes).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen verbrückten Derivaten von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (I) und (II)

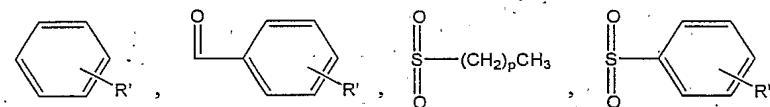


(I)



(II)

worin R einer der folgenden Reste:



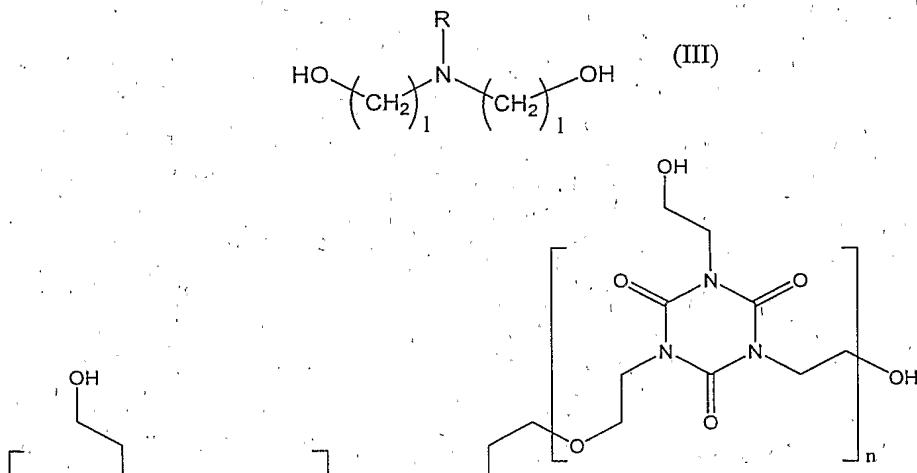
1 eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o
ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, bei dem:

(a) ein 6-Alkoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin mit einem
Bishydroxalkylamin oder einem mehrwertigen Alkohol, der durch
Polykondensation von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure gebildet
wurde, unter Bildung eines Zwischenprodukts umgesetzt wird und

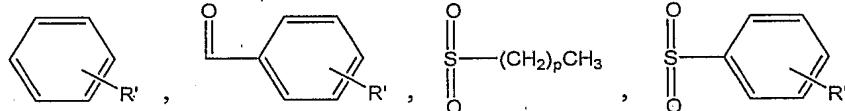
(b) das Zwischenprodukt aus Schritt (a) durch Zugabe katalytischer Mengen Alkylierungsmittel in ein stickstoffhaltiges verbrücktes 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid-Derivat der Formel (I) oder (II) übergeführt wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) ein Bishydroxyalkylamin der Formel (III) oder ein mehrwertiger Alkohol der Formel (IV) verwendet wird,

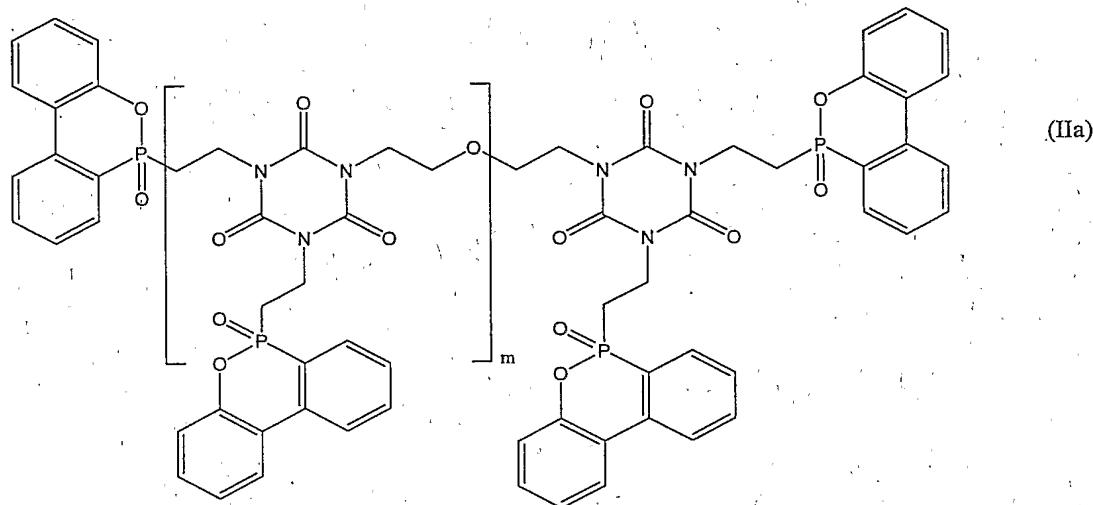


worin R einer der folgenden Reste:



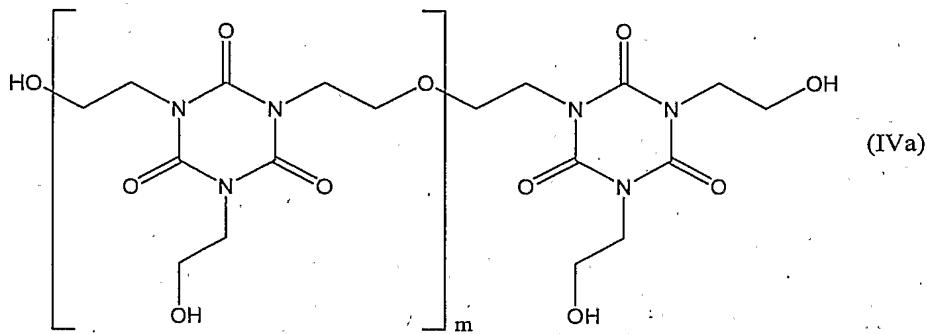
1 eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
5 stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-
oxiden der Formeln (IIa) hergestellt werden,



die sich von stickstoffhaltigen verbrückten Derivaten von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (II) ableiten, bei denen m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) ein mehrwertiger Alkohol der Formel (IVa) verwendet wird,



der sich aus dem mehrwertigen Alkohol der Formel (IV) ableitet, bei dem m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) ein Bishydroxyalkylamin verwendet wird, bei dem R' eine Phenyl- oder p-Toluolsulfonylgruppe ist.
6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) Bis(hydroxyethyl)phenylamin oder Bis(hydroxyethyl)p-toluolsulfonylamin als Bishydroxyalkylamin verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) ein Alkylierungsmittel verwendet wird, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Schwefelsäureestern und Sulfonsäureestern besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylierungsmittel, welches in Schritt (b) verwendet wird, p-Toluolsulfonsäure-methylester ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der in Schritt (a) gebildete Alkohol entfernt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte (a) und (b) in einem einzigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

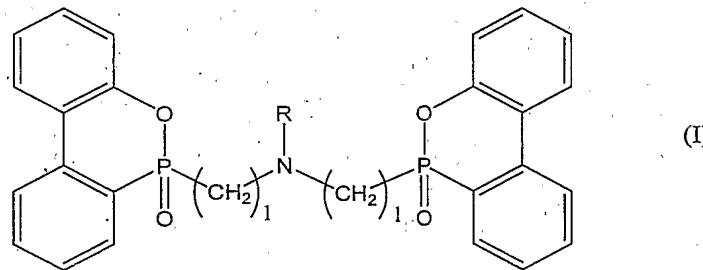
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in einem mit Rückflußkühler und Rührer ausgestatteten Reaktionsgefäß unter ständigem Rühren nacheinander folgende Schritte durchgeführt werden:

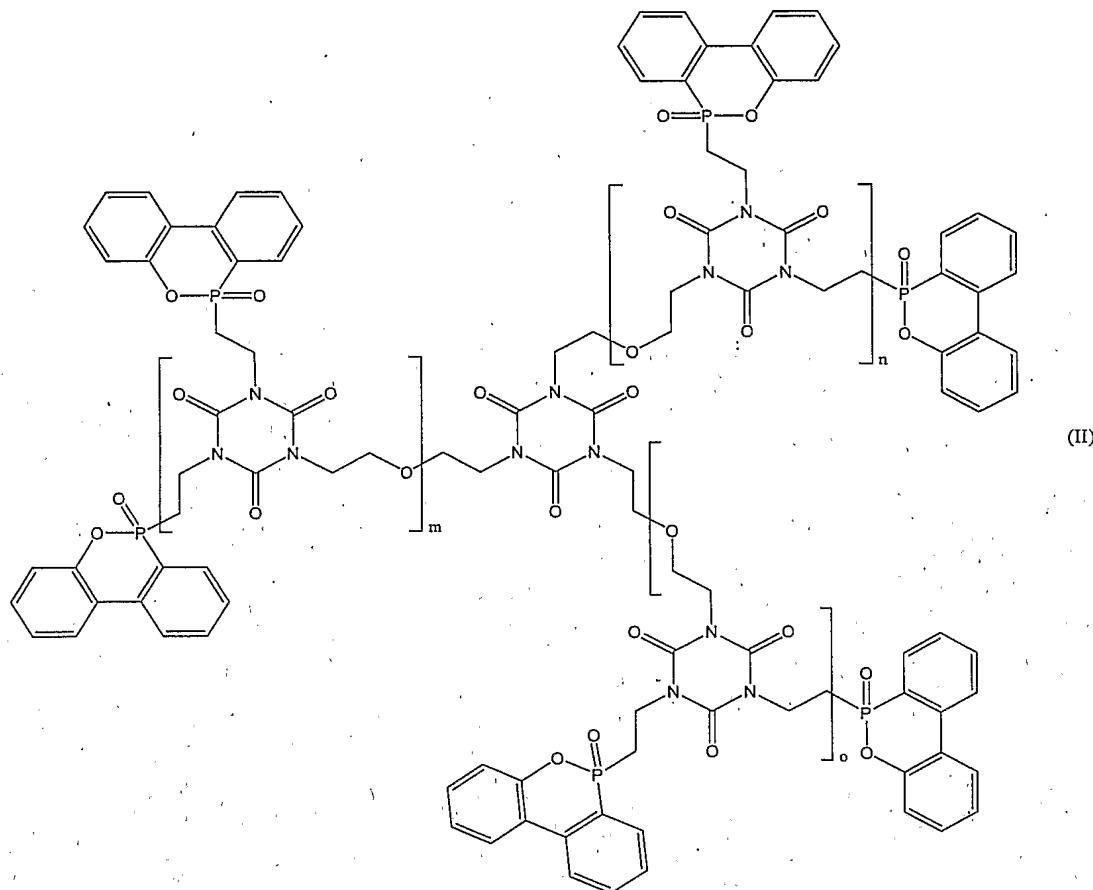
- (a) 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin und das
5 Bishydroxyalkylamin oder der mehrwertige Alkohol werden bei Raumtemperatur in das Reaktionsgefäß gegeben und miteinander vermischt;
- (b) das erhaltene Gemisch wird erhitzt unter gleichzeitigem Abdestillieren von entstandenem Ethanol;
- 10 (c) zu dem Destillationsrückstand wird der p-Toluolsulfonsäuremethylester gegeben und das erhaltene Gemisch wird erhitzt,

wonach die Verbindung der Formel (I) oder (II) abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt und getrocknet wird.

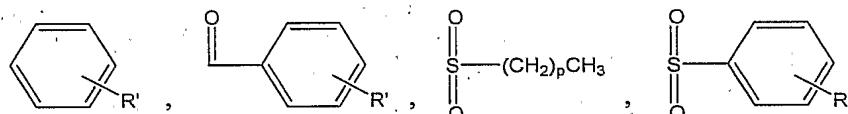
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an Schritt (b) überschüssiges 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,01 - 0,001 mbar) abdestilliert wird.

14. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (I) und (II)





worin R einer der folgenden Reste:

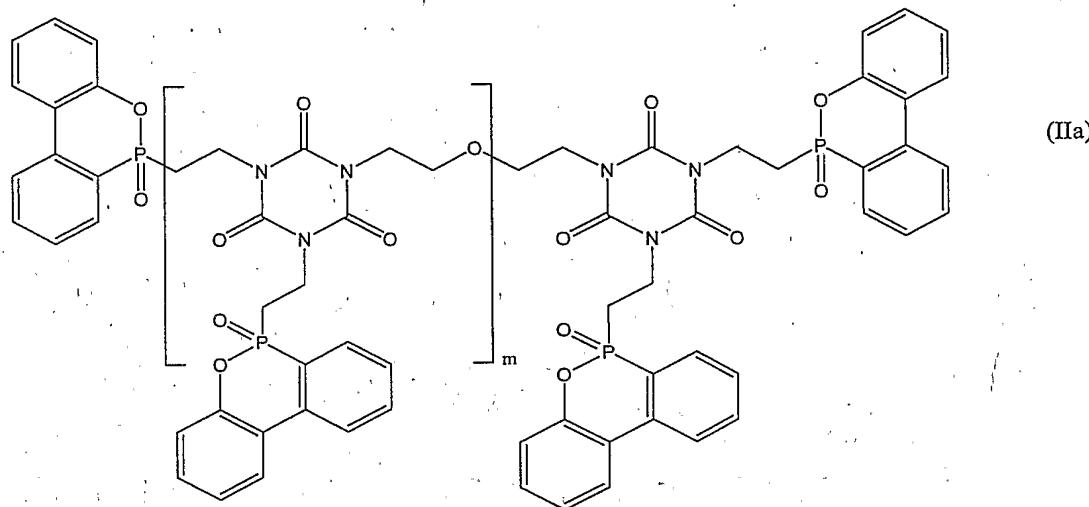


1 eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl sind.

15. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-
5 oxaphosphorin-6-oxiden nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Phenyl- oder p-Toluolsulfonylgruppe ist.

16. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-
oxaphosphorin-6-oxiden nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Phenyl- oder p-Toluolsulfonylgruppe und l = 2 ist.

17. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Struktur der Formel (IIa) aufweisen,

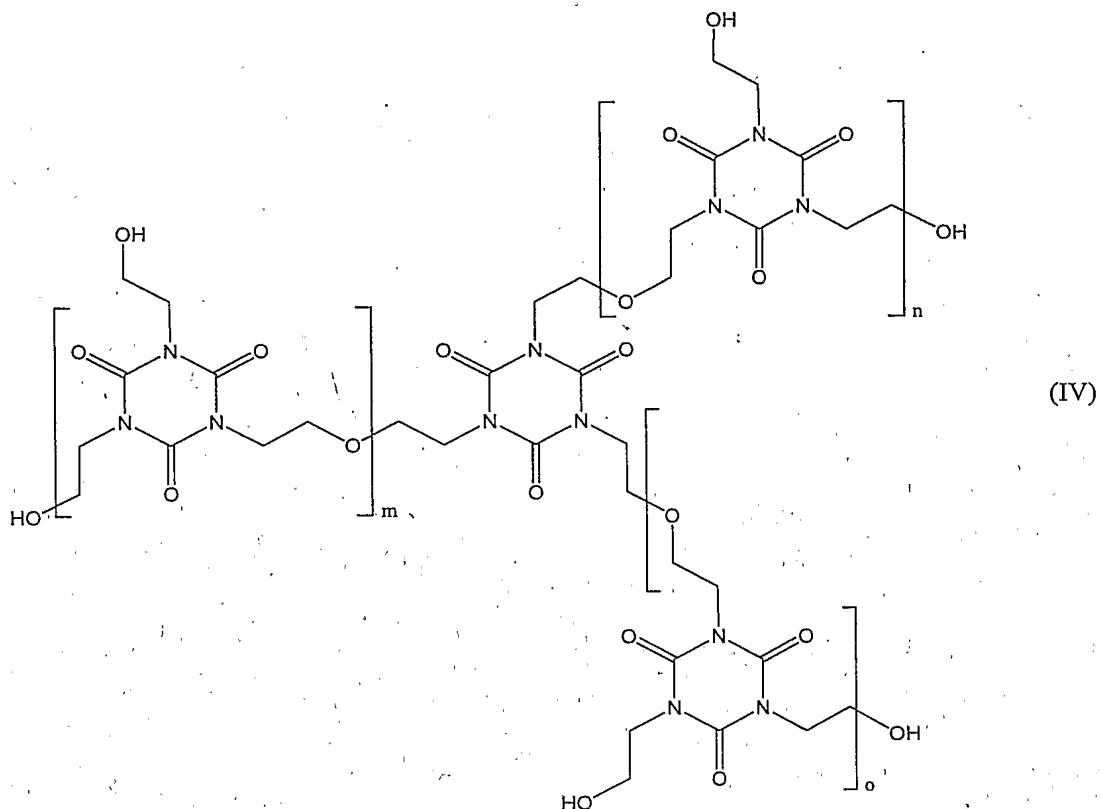


die sich von Formel (II) ableitet, bei der m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,
5 und n und o = 0 sind.

18. Verwendung von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid-Derivaten, die nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 hergestellt wurden, als Flammeschutzmittel für Polymere und daraus hergestellte Erzeugnisse.

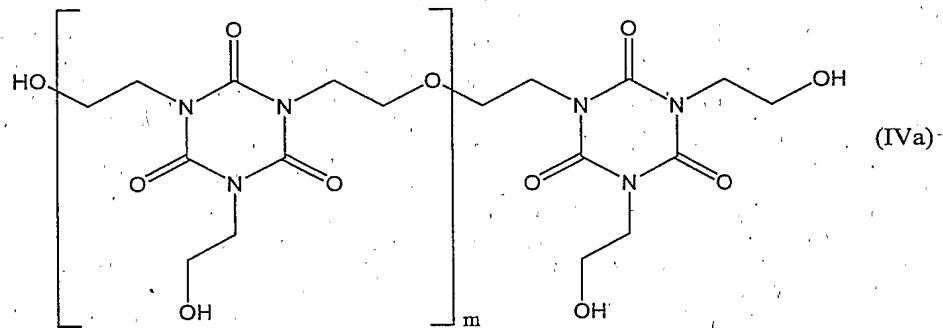
19. Verwendung nach Anspruch 18, als Flammeschutzmittel für Polyester, Polyamide Polycarbonate, Polystyrole, Polyethylene, Polypropylene, Phenol- oder Epoxidharze.

20. Oligomere der 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure der Formel (IV).



worin m eine ganze Zahl von 1 bis 20 und n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 sind.

21. Oligomere nach Anspruch 20 mit der Formel (IVa),



deren Struktur sich von Formel (IV) ableitet, bei der m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

Zusammenfassung

Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden, ein Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Flammeschutzmittel für Polymere, wie z.B. Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polystyrole, Polyethylene, Polypropylene, Phenol- oder Epoxidharze. Die Derivate haben die Formeln I und II:

